

НОВЫЙ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА АНИОН CdBrf^- НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛЬНОЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ

Electrochemical properties of an ion-selective electrode for the determination of cadmium in the form of double-charged complex on the base of 2,3,4-*tr*-(dodecyloxy)benzyltrimethylammonium have been investigated. The values of the potentiometric selectivity coefficients for the rank of single-charged anions have been experimentally determined. The data obtained show that the using of QAS with high steric accessibility of the ion-exchange center as ionophores leads to increasing of selectivity to primary CdBrf^- ion over hydrophobic SCN^- , ClCV^- , Pic^- -anions.

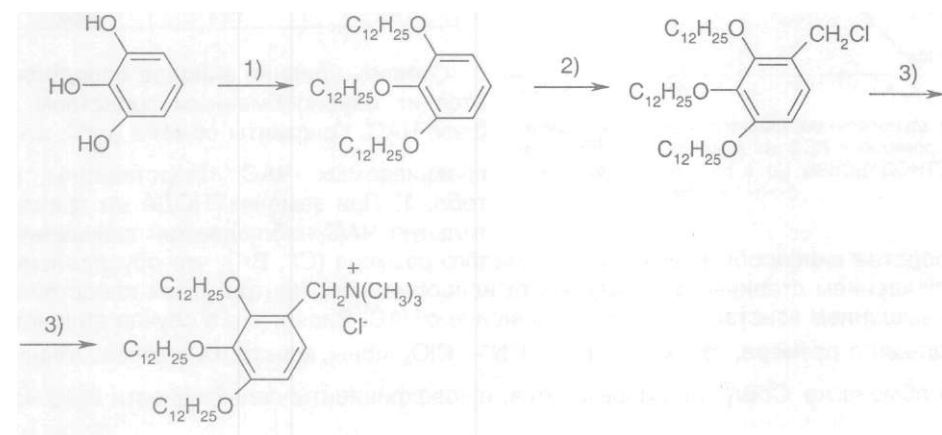
Высшие четвертичные аммониевые соли (ЧАС) широко используются в качестве экстрагентов и электроактивных веществ ионоселективных электродов (ИСЭ) [1-6]. Несмотря на то что ряд авторов отмечают некоторое влияние длины цепи заместителей у атома азота на ионный обмен [7] и потенциометрическую селективность [8, 9], высшие ЧАС все еще традиционно рассматриваются как неселективные ионообменники с ограниченной возможностью регулирования селективности. Такое мнение подкрепляется многочисленными экспериментальными данными. Так, в работах [10-13] показано, что константы ионного обмена и потенциометрические коэффициенты селективности слабо зависят от структурных особенностей ЧАС. Однако было установлено, что у атома азота замена одного, двух или трех заместителей с длинной цепью на метильные приводит к резкому повышению ионообменного сродства к двухзарядным анионам [14]. Нами установлено, что при увеличении числа метильных групп в катионе четвертичной аммониевой соли возрастает его сродство к двухзарядным бромидным комплексам кадмия по отношению к гидрофобным органическим анионам. Наиболее эффективным из изученных экстрагентов для кадмия является четвертичная аммониевая соль с тремя метильными заместителями, что было использовано при создании ионоселективных электродов на кадмий в виде его бромидного комплекса CdBr_4^{2-} .

Целью работы является изучение селективности высших ЧАС с улучшенной стерической доступностью обменного центра к двухзарядным ионам бромидного комплекса кадмия в присутствии гидрофобных однозарядных анионов.

Экспериментальная часть

Реагенты

Для приготовления мембран использовались ПВХ, бис-(2-этилгексил)фталат (ЭГФ) и тетрагидрофуран (ТГФ). В качестве электроактивных веществ применяли тринонилоктадециламмоний (ТНОДА) и 2,3,4-трис-(додecilокси)бензилтриметиламмоний (ТМ) в форме ассоциата с CdBr_4^{2-} . Иодид тринонилоктадециламмония был получен при полном алкилировании октадециламина нонилиодидом в ацетонитриле и очищен в экстракционной системе толуол - диметилформамид, хлорид триметилтридодecilоксibenзиламмония по следующей схеме:



Подробно процесс синтеза описан в [15]. Идентичность всех приготовленных ЧАС была подтверждена элементным анализом, ЯМР- и ИК-спектрами.

Изготовление мембран и потенциометрические определения

В качестве ионофоров применялись $(\text{ТНОДА})_2\text{CdBr}_4$ и $(\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N})_2\text{CdBr}_4$, где R - липофильный разветвленный радикал 2,3,4-трис-(додецилокси)бензил.

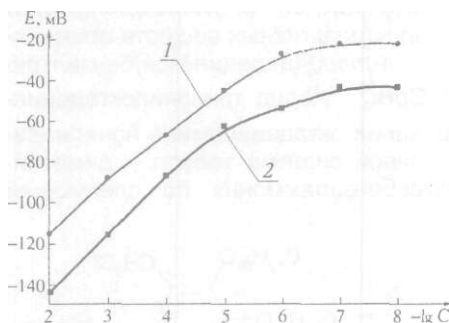
ИСЭ-мембраны были приготовлены путем растворения электроактивного вещества вместе с ПВХ и ЭГФ в тетрагидрофуране, далее полученный раствор помещали в стеклянную посуду для испарения растворителя при комнатной температуре. Соотношение компонентов мембраны на основе ЧАС было следующим: ПВХ: ЭГФ = 1:2 (по массе), ЧАС - 0,1 моль/кг (от общей массы ПВХ и ЭГФ). В результате испарения тетрагидрофурана в течение 24-48 ч получали прозрачную эластичную мембрану толщиной 0,7-0,8 мм, из которой вырезали диски диаметром 12 мм и приклеивали к электродным корпусам из ПВХ. Внутрь корпуса заливали внутренний раствор 0,1 М КСl. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Потенциометрические коэффициенты селективности для ряда ионов (Cl^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- , Pic^-) определяли методом отдельных растворов [16] при концентрации ионов 0,01-0,1 М. Во всех случаях фоновым раствором являлся 1,0 М КВг. Значения потенциометрических коэффициентов селективности K_{ij}^{Pot} рассчитывали по формуле:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = a_i^{\left(\frac{z_i}{z_j}\right)} 10^{\frac{(E_j - E_i)z_i}{\theta}},$$

где E_j - значения э. д. с. в растворе иона у, E_i - значения э. д. с. в растворе иона /, a_i - размер иона, z_{ij} - заряды соответствующих ионов, θ - тангенс угла наклона.

Результаты и их обсуждение

Состав экстрагируемого бромидного комплекса кадмия, имеющего наибольшее сродство к фазе ЧАС, определяется тангенсом угла наклона калибровочного графика (рисунок). CdBr_{42} -селективный электрод показал следующие характеристики: линейный участок CdBr_{42} -функции в интервале концентраций 10^{-2} - 10^{-5} моль/л с наклоном 28 ± 2 мВ в случае $(\text{ТНОДА})_2\text{CdBr}_4$ и 10^{-2} - 10^{-6} моль/л с наклоном 26 ± 2 мВ в случае $(\text{ТМ})_2\text{CdBr}_4$. Увеличение концентрации кадмия приводит к уменьшению электродного потенциала, т. е. электроактивной формой является отрицательно заряженный комплекс CdBr_{42} .



Градуировочные графики пленочных кадмий-бромидных ИСЭ на основе $(\text{ТМ})_2\text{CdBr}_4$ (1) и $(\text{ТНОДА})_2\text{CdBr}_4$ (2) в растворах кадмия на фоне 1 М КВг

Таблица 1

Значения логарифмов констант обмена для ТНОДА и ТМ ($C_0 \text{ ЧАС} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $n = 5$)

An^-	ТНОДА	ТМ
Pic^-	-3,3	-1,2
ClO_4^-	3,1	3,8
SCN^-	5,2	6,6
Br^-	10,4	10,0
Cl^-	13,4	12,4

Степень влияния анионов определяется их анионообменным сродством к фазе ЧАС. Константы обмена $K_{011}^{\text{An}^-}$ Для сравниваемых ЧАС представлены в табл. 1. При замене ТНОДА на триметильную ЧАС наблюдается повышение

сродства анионообменника к ионам малого размера (Cl^- , Br^-), что обусловлено улучшением стерической доступности ионообменного центра и, как следствие, повышением констант ассоциации анионов с ЧАС. Видно, что в случае анионов большого размера, таких как Pic^- , SCN^- , ClO_4^- , -ионы, константа экстракционного обмена на CdBr_{42} -ион повышается, и коэффициенты селективности ИСЭ на

основе (TM)₂CdBr₄ по отношению к пикрату, перхлорату и роданиду ниже, чем у ИСЭ на основе (ТНОДА)₂CdBr₄ (табл. 2).

Это очень важно при выборе ЧАС для решения различных задач, связанных с выделением и определением кадмия в присутствии гидрофобных однозарядных анионов.

Таким образом, разрабатанный электрод на основе триметильной ЧАС характеризуется близким к теоретическому наклонном электродной функции (26) в широком интервале концентрации кадмия (10⁻²-10⁻⁶ моль/л), высокой селективностью к иону CdBr₄²⁻ в присутствии мешающих Cl⁻, NO₃⁻, SCN⁻, ClO₄⁻ -ионов, что предопределяет широкие возможности его использования для количественного определения кадмия в различных объектах.

1.Никольский Б.П., Матерова Е. А.//Ионоселективные электроды. Л., 1980.
2.Шибона Г., Бирум Дж., Кимура К.//Химия экстракции. М., 1971. С. 232.
3.Гиндин Л. М. // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1967. Т. 6. № 14. С. 36.
4. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Цыганов А. Р. и др.//Химия экстракции. Новосибирск, 1984. С. 236.
5. Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L., Egorov V.V. et al.//Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. Т. 335. С. 104.
6. Ionophores, Membranes, Mini-ISE. Buchs, 1996.
7. Рахманько Е.М., Слобода Н. А. //Журн. неорг. химии. 1993. Т. 38. № 7. С. 1254.
8. Ozawa S., Miyagi H., Shibata Y. et al.//Anal. Chem. 1996. Vol. 68. P. 4149.
9. Schwake A., Cammann K., Smirnova A.L. et al.//Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 393. P. 19.
Ю.Иванов М.И., Гиндин Л.М., Миронова Л.Я., Налкина З.А. // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1966. Т. 3. № 11. С. 34.
П.Иванов Н.М., Гиндин Л.М., Чичагова Г. Н.//Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1967. № 3. С. 100.
12.Абрамов А.А., Джигирханов М.С.-А., Иофа Б.З., Волкова С.В.//Радиохимия. 2002. Т. 44. С. 248.
13. Рахманько Е.М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Мн., 1994. С. 141.
14.Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е. В. //Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 47. № 6. С. 50.
15. Окаев Е. Б. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1.
16. Buck R.P., Lindner E. //Pure and Appl. Chem. 1994. Т. 66. С. 2527.

Поступила в редакцию 01.10.2004.

Евгений Михайлович Рахманько - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии.
Галина Адамовна Цвирко - кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии.
Юлия Владимировна Богданович - аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель - Е.М. Рахманько.

Таблица 2

Значения потенциометрических коэффициентов селективности $K_{CdBr_4^{2-}, An}^{Pot}$ мембран на основе (ТНОДА)₂CdBr₄ и (TM)₂CdBr₄

An ⁻	(ТНОДА) ₂ CdBr ₄		(TM) ₂ CdBr ₄	
	$K_{CdBr_4^{2-}, An}^{Pot}$	$lg K_{CdBr_4^{2-}, An}^{Pot}$	$K_{CdBr_4^{2-}, An}^{Pot}$	$lg K_{CdBr_4^{2-}, An}^{Pot}$
Cl ⁻	4,1·10 ⁻⁷	-6,5	1,1·10 ⁻⁵	-5,0
NO ₃ ⁻	1,9·10 ⁻⁵	-4,7	2,2·10 ⁻⁵	-4,7
SCN ⁻	1,2·10 ⁻¹	-0,9	1,8·10 ⁻²	-1,7
ClO ₄ ⁻	12,5	1,1	0,32	-0,5
Pic ⁻	8,5·10 ⁵	5,9	9,9·10 ²	3,0